

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-154461

(43)Date of publication of application : 09.07.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
D01F 9/12  
D04H 1/42  
H01M 4/02

(21)Application number : 60-292082

(71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1985

(72)Inventor : OGAWA HIROYASU  
SHIMAZAKI KENJI  
TANAKA ATSUYA

## (54) ACTIVATED CARBON FIBER FOR ELECTRODE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase high rate charge-discharge efficiency and to decrease self-discharge rate by specifying pore volume to 0.7 ~ 1.5cc/g, and the volume of pore having a pore diameter of 30 $\mu$ m; or more or 17 $\mu$ m; or less, and also specifying the contents of ash, sodium, and potassium.

CONSTITUTION: Activated carbon fibers are specified so that the pore volume is 0.7 ~ 1.5cc/g, and the volume of pores having a pore diameter of 30 $\mu$ m; or more or 17 $\mu$ m; or less is 30% or less, and also ash is 0.2% or less, and the contents of sodium and potassium are 20ppm or less and 10ppm or less respectively. IN order that the volume of pores having a pore diameter of 30 $\mu$ m; or more does not exceed 20% based on the total pore volume, activation time and activation temperature are controlled. Activated carbon fibers are washed with acid to remove ash so that the content of ash is 0.2% or less, sodium content is 20ppm or less and potassium content is 10ppm or less, then heated in an inactive atmosphere at 700 ~ 1,050° C. By this heat treatment, pores having a pore diameter of 17 $\mu$ m; or less are decreased.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-154461

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)7月9日

H 01 M 4/58  
D 01 F 9/12  
D 04 H 1/42  
H 01 M 4/02

2117-5H  
6791-4L  
E-6844-4L  
B-8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電極材用活性炭素繊維

① 特 願 昭60-292082

② 出 願 昭60(1985)12月26日

⑦ 発 明 者 小 川 博 靖 三島市初音台16-10  
⑦ 発 明 者 島 崎 賢 司 静岡県駿東郡長泉町東野352-23  
⑦ 発 明 者 田 中 淳 哉 静岡県駿東郡長泉町上土狩234  
⑧ 出 願 人 東邦レーヨン株式会社 東京都中央区日本橋3丁目3番9号  
⑧ 代 理 人 弁理士 土居 三郎

明 細 出

池を可能とする電極材用に使用されるものである。

1. 発明の名称

電極材用活性炭素繊維

2. 特許請求の範囲

細孔容積が 0.7~ 1.5cc/g で、細孔直径 30 Å 以上又は同 17 Å 以下の細孔の容積が細孔容積全体に対してそれぞれ 30% 以下であり、灰分量が 0.2% 以下で、かつ、ナトリウム又はカリウムの含有量がそれぞれ 20ppm 以下、10ppm 以下であることを特徴とする電極材用活性炭素繊維。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電極材用活性炭素繊維、とりわけ、電解質を溶解させた有機溶媒溶液を電解液とする電気化学二次電池(以下「非水二次電池」と呼ぶ。)の電極材用活性炭素繊維に関する。このものは、特に細孔分布、灰分量、ナトリウム、及びカリウムの含有量を調整することにより、充放電効率が高く、かつ、自己放電の小さな電

(従来技術とその問題点)

従来、非水二次電池用の電極材としては、ポリアセチレン又は、一般の活性炭や、活性炭素繊維が使用されてきた。これらのうち、ポリアセチレンは、工業的規模の生産が困難である。また、一般の活性炭又は、一般の活性炭素繊維は、それらの細孔直径の分布が、広いものが多く、さらに、灰分、特にナトリウム、カリウムなどの含有量が大きい。直径が 30 Å 以上の細孔が多いこれらの活性炭又は、これらの活性炭素繊維を使用して非水二次電池を組んだ場合、これらの電池は、自己放電の大きいものとなる。また、直径が 17 Å 以下の細孔は、充電時には、電解質のイオンが入ってこれるが、放電時にはこれらのイオンの放出を防げるために電池の充放電効率を低下させる要因となる。一方、これらの一般の活性炭及び活性炭素繊維中の灰分(すなわち、不揮発性の塩類)は、電池作製時

にそれぞれ電解液に溶出し、充放電時にそれぞれの塩類に含まれる陽イオン、陰イオン特有の酸化還元電位の附近で酸化又は還元する。このために、充放電効率は低下する。ここで特にナトリウム、カリウムの両イオンは、電解液中に溶出しやすいために有害である。

#### (発明の目的)

本発明は、電解質を溶かした有機溶媒溶液を電解液とする電池において、高充放電効率及び自己放電の小さいことを可能とする電極材用活性炭素繊維を提供することを目的とする。

#### (発明の構成)

本発明は、細孔容積が  $0.7 \sim 1.5 \text{ cc/g}$  で、細孔直径  $30 \text{ \AA}$  以上又は同  $17 \text{ \AA}$  以下の細孔の容積が細孔容積全体に対してそれぞれ  $30\%$  以下であり、灰分量が  $0.2\%$  以下で、かつ、ナトリウム又はカリウムの含有量がそれぞれ  $20 \text{ ppm}$  以下、 $10 \text{ ppm}$  以下であることを特徴とする電極材用活性炭素繊維である。

以上のような活性炭素繊維は例えば、次のよ

うに、 $700 \sim 1050^\circ\text{C}$  の不活性ガス中で熱処理する。この熱処理により、直径  $17 \text{ \AA}$  以下の細孔は減少する。

本発明で使用する原料繊維としては、炭化可能なものであれば制限はないが、灰分量及び賦活後の細孔直径の分布の状態からビッチ系繊維が特に有利である。原料繊維は、トウ、スライバー、ヤーンなどの粗、糸状でも布、フェルト、マットなどのシート状の形に加工されていてもさしつかえない。また、本発明の活性炭素繊維にする過程において、又は最後の段階でこのような形状に加工してもかまわない。

本発明における活性炭素繊維の細孔直径及び細孔容積は、常圧下の液体窒素の沸点における吸着側の窒素ガス吸着等温線を用いて、克蘭ストン・インクレー (Cranston-Inkley) の計算法を用いて求めた。

また、本発明における活性炭素繊維の灰分量は活性炭素繊維を空气中  $700^\circ\text{C}$  で24時間焼き、その残渣の重量より求めた。また、ナトリウム、

カリウムは、レーヨン、ポリアクリロニトリル繊維などから作った酸化繊維、ビッチから作った不溶化繊維及びフェノール繊維などの炭化可能な繊維を、直接又は、 $600^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  の不活性ガス中で炭化を進めた後、 $600^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  の炭酸ガスや水蒸気などや、又はこれらの酸化性ガスを含むガス中で賦活する。ここでは、得られる活性炭素繊維の直径  $30 \text{ \AA}$  以上の細孔の容積が全細孔容積の  $20\%$  を越えないように、賦活時間又は賦活温度を加減する。

このようにして得られた活性炭素繊維は、その細孔直径  $17 \text{ \AA}$  以下の細孔が多く、また、灰分 (ナトリウム、カリウムを含む) が多い。

ここで、上記の活性炭素繊維を酸洗浄し、灰分 (ナトリウム、カリウムを含む) を除去する。このとき、灰分量が  $0.2\%$  以下、ナトリウムが  $20 \text{ ppm}$  以下、カリウムが  $10 \text{ ppm}$  以下になるように条件を調整する。

次に、このような灰分の少ない活性炭素繊維

カリウムの量はこの残渣から原子吸着法で求めた。

電池の電極材としての性能は以下の方法で求めた。

過塩素酸リチウム-プロピレンカーボネート溶液を電解液、金属リチウムを陰極、 $0.1 \text{ g}$  の活性炭素繊維を陽極としてアルゴンボックス中で第1図のようなリチウム電池を組んだ。

次に、この電池を充電電圧が  $4.2 \text{ V}$  になるまで  $1 \text{ mA}$  で定電流充電し、その後  $1 \text{ mA}$  で定電流放電を行った。このような充放電を3回行ってエージングした後、再び充電電圧が  $4.2 \text{ V}$  になるまで  $1 \text{ mA}$  で定電流充電した。このときの充電時間を  $T_c$  とする。この後、ただちに  $1 \text{ mA}$  で定電流放電を電圧が  $3.3 \text{ V}$  になるまで行った。このときの放電時間を  $T_d$  とする。この後、再び、 $1 \text{ mA}$  で、充電電圧が  $4.2 \text{ V}$  になるまで  $1 \text{ mA}$  で定電流充電した。

30日後、この電池を  $1 \text{ mA}$  で電圧が  $3.3 \text{ V}$  になるまで定電流放電を行った。このときの充電時間

を  $T_{dm}$  とする。

このときの電池の放電効率  $E$  は、

$$E = T_d \div T_c \times 100$$

で求め、また、自己放電率  $S_d$  (%) は

$$S_d = T_{dm} \div T_d \times 100$$

で求めた。

(実施例及び比較例)

窒素ガス中、1000℃で焼成を行ったビッチ系炭素繊維よりなるフェルトを920℃水蒸気下で15分間風活を行った。(ここで得られたものをフェルトAとする。)フェルトAを塩酸溶液(4%)で30分間煮沸し、フェルトBを得た。このフェルトBを1000℃窒素中で熱処理(10分間)し、フェルトCを得た。(フェルトCは本発明)

一方、フェルトAで行った風活の時間より長めに920℃水蒸気中で風活を行った。(20分間)このフェルトをフェルトCと同様に酸処理、1060℃窒素処理を行って、フェルトDを得た。また、フェルトBを酸処理を行わずに1000℃

窒素処理を行いフェルトEを得た。

第1表にフェルトB、C、D、Eの総細孔容積、またそれに対する直径30μ以上の細孔による容積の割合、直径17μ以下の細孔による容積の割合、灰分量、ナトリウム及びカリウムの量を示す。

第 1 表

フェルト	総細孔容積 (cc/g)	総細孔容積中の直径 30μ以上の細孔の容積 (%)	総細孔容積中の直径 17μ以下の細孔の容積 (%)	灰分値 (%)	ナトリウム量 (ppm)	カリウム量 (ppm)
B	1.2	19	32	0.11	13	7
C (本発明)	1.1	23	24	0.12	14	6
D	1.3	35	17	0.13	15	7
E	1.1	24	25	0.26	22	13

これらのフェルトB、C、D、Eを各々0.1g使用し、リチウム二次電池を作り、それらの電池の、充放電効率、自己放電率を求めた。これらの電池の充放電効率、自己放電率をフェルトCから作った電池の充放電効率及び自己放電率を各々100とした比率で示したのが第2表である。

第2表

フェルト	充放電効率	自己放電率
B	42	38
C	100	100
D	97	63
E	54	48

C:本発明

この表から明らかなように、本発明にかかる電極材は、それを使用した電池を充放電効率の高く、かつ自己放電率の高い極めて優れた二次電池とすることがわかる。

本発明の具体例について説明したが、本発明はそれらの例に限定されるものではない。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は活性炭素繊維の評価用リチウム二次

電池を示す。

1: 活性炭素繊維、2: 金属リチウム、3: 過塩素酸リチウム-プロピレンカーボネート溶液、4: ガラス繊維製濾紙(セパレーター)、5: リード線(白金)、6: テフロン製容器

特許出願人 東邦レーヨン株式会社

代理人 弁理士 土 居 三 郎

第1図

